

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

corresponds

US 5,721,363

**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales I  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup>:</b> <b>C07D 251/60, 251/62</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 96/20182</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 4. Juli 1996 (04.07.96)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP95/04919 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 13. December 1995 (13.12.95)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> A 2392/94 23. December 1994 (23.12.94) AT  <b>(71) Anmelder:</b> AGROLINZ MELAMIN GMBH [AT/AT]; St. Peter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).  <b>(72) Erfinder:</b> CANZI, Lorenzo; Via Luosi, 2, I-20131 Mailand (IT). CANZI, Aldo; Via Stoppani, 31, I-20129 Mailand (IT). COUFAL, Gerhard; Via Mirabello, 12, I-22070 Appiano Gentile (IT). GIACOMUZZO, Silvano; Via Garibaldi, 31b, I-21012 Cassano Magnago (IT). VIRARDI, Mario; Via Lazio, 15, I-20025 Legnano (IT). MÜLLNER, Martin; Grabnerstrasse 33, A-4020 Linz (AT).  <b>(74) Anwalt:</b> KUNZ, Ekkehard; St. Peter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AM, AU, BG, BR, BY, CA, CN, HU, JP, KP, KR, KZ, LT, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, TM, TT, UA, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.          Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<b>(54) Title:</b> PROCESS FOR PRODUCING HIGH-PURITY MELAMINE  <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HOCHREINEM MELAMIN  <b>(57) Abstract</b>  In a process for producing high-purity melamine, melamine is subjected to a subsequent treatment that has the following steps: (a) removing the $\text{NH}_3/\text{CO}_2$ gas mixture from the liquid melamine; if required (b) reducing the $\text{CO}_2$ dissolved in the liquid melamine by admixture of ammoniacal gas; (c) letting the liquid melamine rest during a mean resting time from 0 to 8 hours at a temperature between $430^\circ\text{C}$ and the melamine melting point under an ammonia partial pressure from 50 to 400 bars; and (d) slowly cooling in a controlled manner by reducing the temperature at (a), (b) or (c) down to a temperature from $330$ to $270^\circ\text{C}$ at a cooling rate of up to $150^\circ\text{C}/\text{min}$ under an ammonia partial pressure from 50 to 400 bars. Higher pressures allow faster cooling rates and inversely, lower pressures require slower cooling rates. A high-purity melamine powder is then obtained by expanding and cooling it down to room temperature in whatever order.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Verfahren zur Herstellung von hochreinem Melamin, bei welchem eine Nachbehandlung des Melamins bestehend aus den Schritten a) Abtrennung des $\text{NH}_3/\text{CO}_2$ -Gasgemisches vom flüssigen Melamin, gegebenenfalls b) Reduktion des im flüssigen Melamin gelösten $\text{CO}_2$ durch Einbringen von gasförmigem Ammoniak, c) Verweilenlassen des flüssigen Melamins für eine mittlere Verweilzeit von 0 bis 8 Stunden bei einer Temperatur zwischen $430^\circ\text{C}$ und dem Schmelzpunkt von Melamin und einem Ammoniakpartialdruck von 50 bis 400 bar und d) langsames, kontrolliertes Abkühlen durch Erniedrigen der Temperatur von der in a), b) bzw. c) vorhandenen Temperatur auf $330$ bis $270^\circ\text{C}$ mit einer Kühlrate bis zu $150^\circ\text{C}/\text{min}$ bei einem Ammoniakpartialdruck von 50 bis 400 bar, wobei höhere Drücke schnellere Kühlraten erlauben und umgekehrt niedrigere Drücke langsamere Kühlraten erfordern, durchgeführt wird, worauf in beliebiger Reihenfolge entspannt, auf Raumtemperatur abgekühlt und hochreines Melamin in Pulverform erhalten wird.		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LX	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

## Verfahren zur Herstellung von hochreinem Melamin

Aus der Literatur ist bereits eine Vielzahl von Verfahren zur Herstellung von Melamin bekannt. Ein bevorzugtes Ausgangsmaterial ist dabei Harnstoff, der entweder bei hohem Druck und nichtkatalytisch oder bei niedrigem Druck und unter Verwendung eines Katalysators zu Melamin, Ammoniak und  $\text{CO}_2$  umgesetzt wird.

Die bekannten Hochdruckverfahren, etwa nach Melamine Chemicals, Montedison oder Nissan, bei denen das Melamin zuerst als Flüssigkeit gebildet wird, haben zwar einen im Vergleich zu Niederdruckverfahren geringeren Energieverbrauch, Melamin enthält jedoch, falls keine Reinigungsstufen vorhanden sind, Verunreinigungen wie Melam, Melem, Ammelin, Ammelid oder Ureidomelamin, die bei manchen Weiterverarbeitungen des Melamins stören.

Die Aufarbeitung des durch ein Hochdruckverfahren hergestellten Melamins erfolgt beispielsweise nach US 4 565 867 (Melamine Chemicals) durch Abtrennung der  $\text{CO}_2$ - und  $\text{NH}_3$ -Abgase vom flüssigen Melamin, wobei der Druck und die Temperatur auf den gleichen Werten, wie sie im Reaktor vorliegen, gehalten werden, worauf das flüssige Melamin einer Produktkühleinheit zugeführt wird, entspannt und mit einem flüssigen Medium, etwa flüssigem, wasserfreiem Ammoniak rasch gekühlt bzw. abgeschreckt wird (Quenchen).

Gemäß US 3,116,294 (Montecatini) werden ebenfalls zuerst die  $\text{CO}_2$ - und  $\text{NH}_3$ -Abgase abgetrennt, das flüssige Melamin wird, um noch gelöstes  $\text{CO}_2$  zu entfernen, im Gegenstrom mit  $\text{NH}_3$  behandelt, in einem weiteren Reaktor gesammelt und eine bestimmte Zeit darin verweilen gelassen. Zuletzt wird Melamin aus dem zweiten Reaktor entnommen und durch Abschrecken mit Wasser oder durch Mischen mit kalten Gasen rasch abgekühlt.

Die Reinheit von Melamin, das durch eines dieser Verfahren gewonnenen wird, ist jedoch für viele Anwendungen, etwa bei der Herstellung von Melamin-Formaldehydharzen für Oberflächenbeschichtungen, nicht ausreichend, da insbesondere der Gehalt an Melem zu hoch ist.

Gemäß US 3,637,686 (Nissan) wird die durch thermische Zersetzung von Harnstoff erhaltene rohe Melaminschmelze schnell mit flüssigem  $\text{NH}_3$  oder kaltem  $\text{NH}_3$ -Gas auf 200 bis 270°C abgekühlt, und in einem zweiten Schritt mit wäßriger  $\text{NH}_3$ -Lösung auf 100 bis 200°C weiter abgekühlt. Anschließend muß, um eine zufriedenstellende Reinheit des Melamins zu erreichen, umkristallisiert werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es demnach, ein Verfahren zu finden, das die Herstellung von hochreinem Melamin ohne zusätzliche Reinigungsstufen mit einer Reinheit von über 99,8 % und einen Melemgehalt von unter 100 ppm ermöglicht .

Unerwarteterweise konnte diese Aufgabe durch ein Verfahren gelöst werden, bei dem flüssiges Melamin in der letzten Stufe langsam, bzw. kontrolliert abgekühlt wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem Melamin ausgehend von einer unter Druck durchgeführten Harnstoffumsetzung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß anschließend an die Umsetzungsreaktion eine Nachbehandlung des Melamins bestehend aus den Schritten

- a) Abtrennung des  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$ -Gasgemisches vom flüssigen Melamin, gegebenenfalls
- b) Reduktion des im flüssigen Melamin gelösten  $\text{CO}_2$  durch Einbringen von gasförmigem Ammoniak
- c) Verweilenlassen des flüssigen Melamins für eine mittlere Verweilzeit von 0 bis 8 Stunden bei einer Temperatur zwischen 430°C und dem Schmelzpunkt von Melamin und einem Ammoniakpartialdruck von 50 bis 400 bar und
- d) langsames, kontrolliertes Abkühlen durch Erniedrigen der Temperatur von der in a), b) bzw. c) vorhandenen Temperatur auf 330 bis 270°C mit einer Kühlrate bis zu 150°C/min bei einem Ammoniakpartialdruck von 50 bis 400 bar, wobei höhere Drücke schnellere Kühlraten erlauben und umgekehrt niedrigere Drücke langsamere Kühlraten erfordern,

durchgeführt wird, worauf in beliebiger Reihenfolge entspannt, auf Raumtemperatur abgekühlt und hochreines Melamin in Pulverform erhalten wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Reinigung von Melamin, das aus Harnstoff gemäß einem der bekannten Hochdruckverfahren, wie etwa nach dem Melamine Chemical-, Montedison- oder Nissanprozeß, wie beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5<sup>th</sup> Edition, Vol. A16, pp 174-179 beschrieben, erhalten wird. Die Harnstoffumsetzung erfolgt nach diesen Verfahren zumeist in einem Temperaturbereich von 370 bis 430°C und einem Druck von etwa 70 bis 250 bar. Das dabei entstehende Melamin wird schließlich als flüssige Phase erhalten.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird im Schritt a) das im Reaktor gebildete Reaktionsgemisch, bestehend aus der flüssigen Melaminphase und einer CO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>-Gasphase, in einer geeigneten Apparatur, beispielsweise in einem Gasseparator, aufgetrennt, bzw. es wird die Gasphase von der flüssigen Phase abgetrennt. Der Separator wird dabei auf einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes von Melamin gehalten, vorzugsweise sind Temperatur und Druck etwa gleich wie im Reaktor. Das CO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>-Gasegemisch, das noch Melamin enthält, wird über Kopf abgezogen und in bekannter Weise, etwa durch Einleiten in einen Wäscher, aufgearbeitet und wieder eingesetzt.

Anschließend an die Gasabtrennung bzw. zur gleichen Zeit kann gasförmiges NH<sub>3</sub> eingeleitet werden, wodurch das im Melamin gelöste CO<sub>2</sub> reduziert wird (Schritt b). Die Temperatur liegt dabei wiederum auf einem Wert oberhalb des Schmelzpunktes von Melamin, vorzugsweise sind Temperatur und Druck etwa auf den gleichen Werten wie im Reaktor.

Ob NH<sub>3</sub> eingeleitet wird, sowie die Dauer des Einbringens des gasförmigen NH<sub>3</sub> und die Menge an NH<sub>3</sub> hängen vom gewünschten Endwert des im Melamin gelösten CO<sub>2</sub> ab. Das Ammoniak kann dabei entweder in die gasförmige Phase oder direkt in die flüssige Melaminphase eingebracht werden.

Im nächsten Schritt wird das flüssige Melamin gegebenenfalls für einige Zeit in Anwesenheit von Ammoniak stehen- bzw. verweilengelassen. Hierbei ist es auch möglich andere Gase, z. B. Stickstoff, zuzumischen. Die mittlere Verweilzeit be-

trägt dabei 0 bis 8 Stunden, unter Umständen sind jedoch auch höhere Verweilzeiten möglich. Bevorzugt beträgt die Verweilzeit 10 Minuten bis 4 Stunden. Während dieser Zeit wird ein Ammoniakpartialdruck von 50 bis 400 bar, bevorzugt von 70 bis 200 bar, eingestellt. Der Druck in Schritt (c) kann dabei auch auf einen höheren Wert als im Reaktor eingestellt werden. Die Temperatur liegt dabei bei einem Wert zwischen dem Schmelzpunkt von Melamin und 430°C, bevorzugt zwischen dem Schmelzpunkt von Melamin und 400°C.

Anschließend an Schritt c) bzw. b) oder a) erfolgt das langsame bzw. kontrollierte Abkühlen des flüssigen Melamins. Dabei wird das flüssige Melamin von der im Schritt c) bzw. b) oder a) vorhandenen Temperatur auf eine Temperatur von zwischen 270° bis 330°C, bevorzugt von einer Temperatur von etwa 370° auf eine Temperatur bis zu etwa 290°C, mit einer definierten Kühlrate abgekühlt. Die Kühlrate kann bis zu 150°C/min, bevorzugt bis zu 100°C/min, besonders bevorzugt bis zu 40°C/min betragen. Die untere Grenze der Kühlrate ist abhängig von technischen und ökonomischen Gegebenheiten. Sie kann dabei, je nach den vorhandenen technischen und ökonomischen Gegebenheiten, beliebig klein gewählt werden. Schritt d) wird, wie die vorangegangenen Schritte, in Anwesenheit von Ammoniak durchgeführt. Der Ammoniakpartialdruck beträgt dabei 50 bis 400 bar, bevorzugt etwa 70 bis 200 bar. Es kann auch wiederum ein höherer Druck als im Reaktor eingestellt werden.

Die einzustellende Kühlrate ist dabei abhängig vom herrschenden Ammoniakpartialdruck, wobei höhere Drücke schnellere Kühlraten erlauben und umgekehrt niedrigere Drücke langsamere Kühlraten erfordern. Die Kühlrate kann gegebenenfalls in dem kontrolliert abzukühlenden Bereich variieren, wobei keine konstante Kühlrate, sondern ein definiertes Kühlprogramm eingestellt werden kann. Unter einem definierten Kühlprogramm sind dabei verschiedene Kühlvarianten zu verstehen, bei welchen die Kühlrate bei verschiedenen Temperaturen unterschiedliche Werte einnehmen kann. Dabei ist es auch möglich, den Druck zu variieren. Es kann beispielsweise zu Beginn von Schritt d) über eine gewisse Zeit eine konstante Temperatur eingestellt und anschließend mit einer in Abhängigkeit vom Druck gewählten Kühlrate auf den gewünschten Temperaturendwert abgekühlt werden. Eine andere mögliche Variante ist beispielsweise ein Abwechseln von Haltephasen, bei welchen die Temperatur eine

gewisse Zeit auf der gerade herrschenden Temperatur gehalten wird, und Abkühlphasen. Auch können langsame und schnellere Abkühlphasen in wechselnder Reihenfolge eingestellt werden. Die Abkühlphase kann gewünschtenfalls auch durch einfaches Abschalten der Heizung und Stehenlassen bei Raumtemperatur durchgeführt werden, wodurch ein langsames, exponentielles Abkühlen des flüssigen Melamins bis zu einer vorgegebenen Temperatur erzielt wird. Das Kühlprogramm weist somit mehrere unterschiedliche Varianten auf und kann je nach gewünschtem Endwert an Verunreinigungen und in Abhängigkeit von dem gewählten Verfahrensablauf den jeweiligen Gegebenheiten angepaßt werden.

Oberhalb des langsam bzw. kontrolliert abzukühlenden Bereiches (d) d.h. insbesondere oberhalb des bevorzugten Bereiches, in welchem Schritt d) durchgeführt wird, nämlich oberhalb von etwa 370°C kann je nach den jeweiligen Gegebenheiten, wie etwa Verfahrensablauf oder apparative Ausstattung, entweder langsam, d. h. mit einer Kühlrate bis zu 150°C/min in Abhängigkeit vom herrschenden Druck, oder auch schneller abgekühlt werden.

Unterhalb des kontrolliert abzukühlenden Bereich d. h. unterhalb von 330 bis 270°C, kann die Reaktionsapparatur entspannt und Melamin mit einer beliebigen Kühlrate auf Raumtemperatur abgekühlt werden, worauf hochreines pulverförmiges Melamin erhalten wird. Es kann jedoch auch je nach den technischen Gegebenheiten zuerst abgekühlt und anschließend entspannt werden.

Die Schritte a) bis d) können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren gegebenenfalls in getrennten, für den jeweiligen Schritt geeigneten Behältern bzw. Apparaturen durchgeführt werden.

Es sind jedoch auch andere Varianten möglich. So können beispielsweise die Schritte a) und b), sowie die Schritte c) und d) jeweils gemeinsam in der gleichen Apparatur durchgeführt werden.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß anschließend an den Schritt a) das Melamin in einen Verweilzeitbehälter übergeführt wird, in welchem die Schritte b) und c) durchgeführt werden und daß Schritt d) in einem getrennten Behälter erfolgt. Die Kombination von Schritt a) bis c) in einer gemeinsamen Apparatur mit anschließender Kühlvorrichtung für Schritt d) ist ebenfalls eine mögliche Verfahrensvariante. Die Prozeßführung muß jedoch den jeweiligen Gegebenheiten, d. h. je nach den Anlagen zur Harnstoffumsetzung, den räumlichen Gege-



benheiten, dem geplanten Zeitbedarf für Abkühlphase, der Verweilzeit und anderen Faktoren, angepaßt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann je nach Bedarf sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich jedoch auch, in etwas abgewandelter Form, zur Reinigung von verunreinigtem Melamin, das aus einem beliebigen aus dem Stand der Technik bekannten Prozeß anfällt und Verunreinigungen, wie Ammelin, Ammelid, Melam, Melem oder Ureidomelamin enthält. Es muß daher nicht zwingend an eine Melaminanlage gekoppelt werden. Es kann daher auch Mutterlaugenmelamin, das beispielsweise bei bisher üblichen Umkristallisationsverfahren von Melamin anfällt, auf diesem Wege gereinigt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem Melamin, das dadurch gekennzeichnet ist, daß verunreinigtes Melamin bei einem Ammoniakpartialdruck von 50 bis 400 bar auf eine Temperatur, die zwischen dem Schmelzpunkt von Melamin und 430°C liegt, gebracht wird, das flüssige Melamin für 0 bis 8 Stunden in diesem Temperaturbereich verweilen gelassen wird und anschließend ein langsames, kontrolliertes Abkühlen durchgeführt wird, wobei die Temperatur mit einer Kühlrate bis zu 150°C/min bei einem Ammoniakpartialdruck von 50 bis 400 bar, auf 330 bis 270°C erniedrigt wird, wobei höhere Drücke schnellere Kühlraten erlauben und umgekehrt niedrigere Drücke langsamere Kühlraten erfordern, worauf in beliebiger Reihenfolge entspannt, auf Raumtemperatur abgekühlt und hochreines Melamin in Pulverform erhalten wird.

Durch die erfindungsgemäßen Verfahren wird Melamin mit einer Reinheit von bis zu über 99,8 % erhalten, sodaß weitere Reinigungsschritte wie etwa Umkristallisieren nicht mehr nötig sind. Der Gehalt der einzelnen Verunreinigungen, insbesondere von Melem, kann dabei so niedrig gehalten werden, daß diese Verbindungen bei keiner Art von Weiterverarbeitung des Melamins stören.

Beispiel 1 bis 5:

x g flüssiges Melamin, erhalten durch Harnstoffumsetzung im industriellen Maßstab bei 375°C und 70 bis 75 bar, wurden in einem Behälter eingetragen. Daraus wurde eine Probe gezogen, rasch abgekühlt und der Anfangsgehalt an Verunreinigungen bestimmt. Nach Abtrennung der NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub>-Abgase (Schritt a) wurde das flüssige Melamin für etwa 15 Minuten bei 370°C und 85 bar, mit NH<sub>3</sub> behandelt (Schritt b).

Anschließend wurde das flüssige Melamin etwa 60 bis 90 Minuten bei 370°C und einem Ammoniakdruck von 85 bar verweilen gelassen (Schritt c), und das flüssige Melamin durch Abschalten der Heizung exponentiell auf 280°C abkühlen gelassen, sodaß eine Kühlrate < 1 °C/min erreicht wurde (Schritt d). Dann wurde entspannt und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die jeweilige Melaminmenge, der Anfangsgehalt an den Verunreinigungen Ammelin (AN), Ammelid (AD), Melem (ME), Melam (MA) und Ureidomelamin (UM), sowie der Gehalt der Verunreinigungen nach den Schritten a) + b) + c) + d) (Ende) sind aus Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1:

Beispiel 1	Melamin (g)	AN (ppm)	AD (ppm)	ME (ppm)	MA (ppm)	UM (ppm)
Anfang	1096	5700	1400	17400	3000	500
Ende		100	< 50	< 50	< 300	< 50
Beispiel 2:						
Anfang	1710	4600	3000	5600	1500	500
Ende		100	180	< 50	< 300	< 50
Beispiel 3:						
Anfang	410	4300	1600	7200	2700	500
Ende		180	< 50	< 50	< 300	< 50
Beispiel 4:						
Anfang	666	4300	1000	4500	1600	200
Ende		100	< 50	< 50	< 300	< 50
Beispiel 5:						
Anfang	731	11400	2100	8600	2300	500
Ende		130	< 50	< 50	< 300	< 50

**Beispiel 6:**

1700 g flüssiges Melamin, hergestellt analog Beispiel 1 bis 5, wurden von den  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$ -Abgasen abgetrennt, etwa 15 min mit  $\text{NH}_3$  bei einem Druck von 84 bar behandelt und 2 Stunden bei  $375^\circ\text{C}$  und 85 bar stengelassen.

Anschließend wurde die Heizung entfernt, das Melamin auf  $290^\circ\text{C}$  langsam abkühlen gelassen, entspannt und auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Die Endwerte an Verunreinigungen im Melamin betrugen:

AN: 100 ppm	ME: < 50 ppm	UM: < 50 ppm
AD: < 50 ppm	MA: < 300 ppm	

**Beispiel 7:**

1205 g flüssiges Melamin, hergestellt analog Beispiel 1 bis 5 wurden vom  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$ -Abgas abgetrennt, etwa 15 Minuten bei 85 bar mit  $\text{NH}_3$  behandelt und ohne Verweilzeit, nach Abschalten der Heizung auf  $290^\circ\text{C}$  abkühlen gelassen. Anschließend wurde entspannt und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Endwerte an Verunreinigungen im Melamin betrugen:

AN: 270ppm	MA: <200ppm	UM: <100ppm
AD: <50ppm	ME: 580 ppm	

**Beispiel 8:**

300 g Melamin mit 8100 ppm an Melem und etwa 65 g flüssiges  $\text{NH}_3$  wurden auf  $360^\circ\text{C}$  erhitzt. Der Ammoniakdruck betrug etwa 80 bar. Anschließend wurde das Melamin bei diesen Bedingungen verweilen gelassen und danach langsam von  $360^\circ\text{C}$  auf  $330^\circ\text{C}$  in 28 Minuten (Kühlrate etwa  $0,8^\circ\text{C}/\text{min}$ ) abgekühlt. Der Endgehalt an Verunreinigungen in Abhängigkeit von der Verweilzeit h betrug nach Entspannen der Reaktionsapparatur und Abkühlen auf Raumtemperatur:

h (Std)	ME ppm	MA ppm	ANppm	ADppm
---------	--------	--------	-------	-------

1	2250	< 300	400	50
2	430	< 300	320	< 50
4	160	< 300	310	< 50

Beispiel 9:

300 g Melamin mit 8100 ppm an Melem und die Menge an flüssigem  $\text{NH}_3$ , die notwendig ist um einen definierten Druck p zu erzielen, wurden auf  $364^\circ\text{C}$  aufgeheizt, 2 Stunden bei diesen Bedingungen verweilen gelassen und von 360 auf  $330^\circ\text{C}$  in etwa 5 Minuten (Kühlrate  $6^\circ\text{C}/\text{min}$ ) abgekühlt.

Der Gehalt an Melem in Abhängigkeit vom jeweils eingestellten Ammoniakdruck betrug nach Entspannen der Reaktionsapparatur und Abkühlen auf Raumtemperatur:

p (bar)	ME ppm
80	1520
115	250
130	160
151	110

Beispiele 10:

300 g Melamin mit 10 000 ppm an Melem und 117 g an flüssigem Ammoniak wurden auf  $370^\circ\text{C}$  erwärmt.

Der Ammoniakdruck betrug dabei etwa 154 bar. Anschließend wurde das Melamin 2 Stunden unter diesen Bedingungen stehengelassen und von 360 auf  $330^\circ\text{C}$  mit einer Kühlrate m abgekühlt.

Der Melemgehalt nach Entspannen der Reaktionsapparatur und Abkühlen auf Raumtemperatur betrug in Abhängigkeit von der Abkühlzeit:

m ( $^\circ\text{C}/\text{min}$ )	ME ppm
7,5	210
0,8	100

**Beispiele 11:**

90 mg Melamin und die zur Einstellung eines Ammoniakdruckes von 150 bar nötige Ammoniakmenge wurden in einem Autoklaven auf 370°C aufgeheizt, 4 Stunden bei diesen Bedingungen verweilen gelassen und anschließend mit einer durchschnittlichen Kühlrate von 18 und von 36°C/min, die durch einen definierten Luftströme erzielt wurden, auf 290°C abgekühlt. Danach wurde rasch, durch Eintauchen in kaltes Wasser, auf Raumtemperatur abgekühlt und entspannt. Der Anfangs- und Endgehalt an Melem betrug

	ME(ppm)
Anfang	13000
Ende (18°C/min)	280
Ende (36°C/min)	600

**Beispiel 12:**

124 mg Melamin und die zur Einstellung eines Ammoniakdruckes von 200 bar nötige Ammoniakmenge wurden in einem Autoklaven auf 370°C aufgeheizt, 3 Stunden bei diesen Bedingungen verweilen gelassen und anschließend mit einer durchschnittlichen Kühlrate von etwa 100°C/min auf 320°C abgekühlt. Danach wurde rasch, durch Eintauchen in kaltes Wasser, auf Raumtemperatur abgekühlt und entspannt.

Der Anfangs- und Endgehalt an Melem betrug

	ME(ppm)
Anfang	13000
Ende	250

**Beispiel 13:**

300 g Melamin mit 10 000 ppm Melem und die zur Einstellung eines Ammoniakdruckes von 200 bar nötige Ammoniakmenge wurden in einem Autoklaven auf

370°C aufgeheizt, 2 Stunden bei diesen Bedingungen verweilen gelassen und anschließend mit einer Kühlrate  $m$  auf 320°C abgekühlt und dann entspannt. Der Melemgehalt betrug in Abhängigkeit von der Kühlrate:

$m(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	ME ppm
0,9	< 50
8	120

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hochreinem Melamin ausgehend von einer unter Druck durchgeführten Harnstoffumsetzung, dadurch gekennzeichnet, daß anschließend an die Umsetzungsreaktion eine Nachbehandlung des Melamins bestehend aus den Schritten
  - a) Abtrennung des  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$ -Gasgemisches vom flüssigen Melamin, gegebenenfalls
  - b) Reduktion des im flüssigen Melamin gelösten  $\text{CO}_2$  durch Einbringen von gasförmigem Ammoniak
  - c) Verweilenlassen des flüssigen Melamins für eine mittlere Verweilzeit von 0 bis 8 Stunden bei einer Temperatur zwischen  $430^\circ\text{C}$  und dem Schmelzpunkt von Melamin und einem Ammoniakpartialdruck von 50 bis 400 bar und
  - d) langsames, kontrolliertes Abkühlen durch Erniedrigen der Temperatur von der in a), b) bzw. c) vorhandenen Temperatur auf 330 bis  $270^\circ\text{C}$  mit einer Kühlrate bis zu  $150^\circ\text{C}/\text{min}$  bei einem Ammoniakpartialdruck von 50 bis 400 bar, wobei höhere Drücke schnellere Kühlraten erlauben und umgekehrt niedrigere Drücke langsamere Kühlraten erfordern,durchgeführt wird, worauf in beliebiger Reihenfolge entspannt, auf Raumtemperatur abgekühlt und hochreines Melamin in Pulverform erhalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit in Schritt c) 10 Minuten bis 4 Stunden beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur in Schritt c) zwischen  $400^\circ\text{C}$  und dem Schmelzpunkt von Melamin liegt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Ammoniakpartialdruck in Schritt c) zwischen 70 und 200 bar beträgt.



5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt d) langsam, mit einer kontrollierten Kühlrate von 370 auf 290°C abgekühlt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kühlrate in Schritt d) bis zu 100°C/min beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kühlrate in Schritt d) bis zu 40°C/min beträgt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Schritt a) und Schritt b) gleichzeitig durchgeführt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Schritt a) und Schritt b) nacheinander durchgeführt werden.
10. Verfahren zur Herstellung von hochreinem Melamin, dadurch gekennzeichnet, daß verunreinigtes Melamin bei einem Ammoniakpartialdruck von 50 bis 400 bar auf eine Temperatur, die zwischen dem Schmelzpunkt von Melamin und 430°C liegt, gebracht wird, das flüssige Melamin für 0 bis 8 Stunden in diesem Temperaturbereich verweilen gelassen wird und anschließend ein langsames, kontrolliertes Abkühlen durchgeführt wird, wobei die Temperatur mit einer Kühlrate bis zu 150°C/min bei einem Ammoniakpartialdruck von 50 bis 400 bar auf 330 bis 270°C erniedrigt wird, wobei höhere Drücke schnellere Kühlraten erlauben und umgekehrt niedrigere Drücke langsamere Kühlraten erfordern, worauf in beliebiger Reihenfolge entspannt, auf Raumtemperatur abgekühlt und hochreines Melamin in Pulverform erhalten wird.

O.Z.1103

6.11.1995

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/04919

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07D251/60 C07D251/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US,A,3 116 294 (MARULLO ET AL.) 31 December 1963 cited in the application see in particular example 1 ---	1-10
Y	US,A,3 637 686 (KOKUBO RYO ET AL) 25 January 1972 cited in the application see column 2, line 25 - line 64 ---	1-10
Y	EP,A,0 612 560 (BIZZOTTO WLADIMIRO) 31 August 1994 "Separation Sector" see column 7 - column 8 ---	1-10
A	US,A,3 484 440 (KOKUBO RYO ET AL) 16 December 1969 see the claims ---	1-10
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 April 1996

Date of mailing of the international search report

03.05.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Steendijk, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International ..pplication No  
PCT/EP 95/04919

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB,A,800 722 (MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINARARIA E CHIMICA) 3 July 1958 see page 2: "example" ---	1-10
A	'Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edition, vol A16' 1990 , VCH VERLAGSGESELLSCHAFT , WEILHEIM cited in the application see page 174 - page 179 ---	1-10
P,Y	WO,A,95 01345 (KEMIRA OY ;TURUNEN ILKKA (FI); OINAS PEKKA (FI)) 12 January 1995 see abstract -----	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.  
PCT/EP 95/04919

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3116294			
US-A-3637686	25-01-72		
EP-A-0612560	31-08-94	AT-T- 132392	15-01-96
		DE-D- 69400047	15-02-96
		US-A- 5486339	23-01-96
US-A-3484440	16-12-69	DE-A- 1695564	06-05-71
		FR-A- 1530957	27-11-68
GB-A-800722			
WO-A-9501345	12-01-95	FI-A- 933033	02-01-95

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 95/04919

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C07D251/60 C07D251/62

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US,A,3 116 294 (MARULLO ET AL.) 31.Dezember 1963 in der Anmeldung erwähnt see in particular example 1 ---	1-10
Y	US,A,3 637 686 (KOKUBO RYO ET AL) 25.Januar 1972 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 2, Zeile 25 - Zeile 64 ---	1-10
Y	EP,A,0 612 560 (BIZZOTTO WLADIMIRO) 31.August 1994 "Separation Sector" siehe Spalte 7 - Spalte 8 ---	1-10
A	US,A,3 484 440 (KOKUBO RYO ET AL) 16.Dezember 1969 Siehe die Ansprüche ---	1-10
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \* "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \* "E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \* "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \* "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \* "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\* "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16.April 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03.05.96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Steendijk, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 95/04919

## C (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB,A,800 722 (MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINARARIA E CHIMICA) 3.Juli 1958 Siehe Seite 2: "example" ---	1-10
A	'Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edition, vol A16' 1990, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEILHEIM in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 174 - Seite 179 ---	1-10
P,Y	WO,A,95 01345 (KEMIRA OY ;TURUNEN ILKKA (FI); OINAS PEKKA (FI)) 12.Januar 1995 siehe Zusammenfassung -----	1-10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/04919

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-3116294		KEINE	
US-A-3637686	25-01-72	KEINE	
EP-A-0612560	31-08-94	AT-T- 132392	15-01-96
		DE-D- 69400047	15-02-96
		US-A- 5486339	23-01-96
US-A-3484440	16-12-69	DE-A- 1695564	06-05-71
		FR-A- 1530957	27-11-68
GB-A-800722		KEINE	
WO-A-9501345	12-01-95	FI-A- 933033	02-01-95